

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-146975

(43)Date of publication of application : 20.05.1992

(51)Int.Cl.

C09D 5/24
H01B 1/22
H05K 1/09

(21)Application number : 02-269944

(71)Applicant : ASAHI CHEM RES LAB LTD

(22)Date of filing : 08.10.1990

(72)Inventor : OBA YOICHI
ENOKIDO MASAFUMI
IWASAYAMA MASARU

(54) CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. having a good electrical conductivity while preventing the oxidation of copper powder by compounding a synthetic resin contg. copper powder with specific compds.

CONSTITUTION: The title compsn. is produced by compounding a synthetic resin (e.g. a phenol resin) contg. copper powder (pref. having a particle size of 0.1-200µm) with a hydroxylated satd. or unsatd. higher fatty acid (e.g. hydroxystearic acid or ricinolic acid) and a basic higher aliph. amine and/or a nitrogenous heterocyclic compd. (e.g. triethanolamine or quinoline). The obt'd. compsn. is free from the oxidation of copper powder and has a good electrical conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-146975

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月20日

C 09 D 5/24
H 01 B 1/22
H 05 K 1/09

P Q W

A
D7211-4J
7244-5G
8727-4E

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性ペースト組成物

⑯ 特 願 平2-269944

⑰ 出 願 平2(1990)10月8日

⑱ 発 明 者 大 場 洋 一 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究
所内⑱ 発 明 者 榎 戸 政 文 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究
所内⑱ 発 明 者 岩 佐 山 大 東京都八王子市諏訪町251番地 株式会社アサヒ化学研究
所内⑲ 出 願 人 株式会社アサヒ化学研 東京都八王子市諏訪町251番地
究所

⑳ 代 理 人 弁理士 久米 英一

明 細 書

1. 発明の名称

導電性ペースト組成物

2. 特許請求の範囲

1) 銅粉末と合成樹脂から成る導電性ペースト組成物において添加剤として水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸と、塩基性高級脂肪族アミンおよび/または窒素含有異節環状化合物とを含有することを特徴とする導電性ペースト組成物。

2) 請求項1の添加剤として、水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸としては、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸であることを特徴とする導電性ペースト組成物。

3) 請求項1の添加剤として塩基性高級脂肪族アミンおよび窒素含有異節環状化合物としては、トリエタノールアミン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、ジ-n-オクチルアミン、アルキルトリオキシエチレンアンモニウムハイドロオキサイド、N-n-ブチルジエタノールアミン、1,1,1'-ニトリロ-2-プロパノール、キノリンおよびイソ

キノリンであることを特徴とする導電性ペースト組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性ペースト組成物に関し、特に銅粉末入り導電性ペースト組成物に関するものである。

近年電子機器の発展にともない、従来銅箔等のエッチングにより導体回路を形成していたものが導電性ペースト組成物を用いたスクリーン印刷による導体回路の形成へ、また導体同志の接続のためのハンダ付けが導電性ペースト組成物による接合へと移行している。

また、コンピュータ等電子機器に発生する電磁波が電波障害となり問題になっているが、電磁波シールド材料に導電性ペースト組成物を塗布することによってその問題が解決されている。

(従来の技術)

導電性ペースト組成物は導電性のフィラー、主に金属粉末と合成樹脂から成るバインダー、必要

特開平4-146975 (2)

に応じて溶剤、添加剤から成る複合材料であり、組成物の性能はこれらの素材の特性および組み合わせで決まる。

従来金属粉末としては、銀、銅、ニッケル粉末は用いられたが、その導電性においては銀、銅粉末が優れているが、銀粉末は貴金属であり、価格が最も高い。コスト的には銅粉末が最も有利であるが、表面酸化膜の生成速度が早く、本来の導電性を接続することが難しい。ニッケル粉末は本来の導電性は銅粉末よりも落ちる。また、価格も一般的には銅粉末よりも高いが、銀粉末よりも安く、表面酸化膜の生成速度は銅粉末より遅く、導電性が持続しやすい。

上記に示したように、銅粉末は本来の導電性においても価格的にも、導電性組成物材料として非常に有利であるが、非導電性の酸化膜の生成が非常に速く、空気中での取扱が難しいばかりでなく、一時的に還元銅粉を用いて導電性組成物を製造してもそのままでは再び酸化が始まり電気伝導性を持ちえない。これを解決するために種々の提

案がなされてきた。

その方法としては、各種の添加剤を使用する方法がある。

添加剤としては、高級飽和脂肪酸および高級不飽和脂肪酸がある。例えば、特開昭58-61144号公報、58-74759号公報、58-145769号公報、61-211378号公報、62-230869号公報、62-252988号公報、63-83178号公報に記載されたパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等がある。上記公報に記載された還元剤としては脂肪族アミンおよび脂肪族のリン酸エステル類および金属キレート剤がある。そして、それらとしては、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、ステアリルアミン等がある。そしてこれらは併用して使用される方法が種々提案されている。

(発明が解決するための課題)

しかしながら、銅粉末の酸化を防止する満足する添加剤は見られなかった。

本発明は各種の添加剤の中から、添加剤の組み合わせから銅の酸化を防止する添加剤を提供する

ことを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、これらについて種々検討の結果
1) 銅粉末と合成樹脂から成る導電性ペースト組成物において添加剤として水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸と、塩基性高級脂肪族アミンおよび/または窒素含有異節環状化合物とを含有することを特徴とする導電性ペースト組成物。
2) 請求項1の添加剤として、水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸としては、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸であることを特徴とする導電性ペースト組成物。
3) 請求項1の添加剤として塩基性高級脂肪族アミンおよび異節環状化合物としては、トリエタノールアミン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、ジ-n-オクチルアミン、アルキルトリオキシエチレンアンモニウムハイドロオキシサイド、N-n-ブチルジエタノールアミン、1,1',1''-ニトリロ-2-プロパノール、キノリンおよびイソキノリンであることを特徴とする導電性ペースト組成物に

より解決した。

本発明に使用する銅粉末は、通常の電解法で製造された市販品で十分であり、その粉末の形状も樹枝状、鱗片状、球状いずれでも使用できる。また、その粒度は0.1乃至200ミクロンが望ましいが用途に応じて使い分けられるものであり、限定されるものではない。

本発明で使用する樹脂は、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂である。フェノール樹脂は例えば、市販されている三菱ガス化学(株)製PC-I、群衆化学(株)製PL4348Bであり、メラミン樹脂は例えば三和ケミカル(株)製ニカラックMX-708、MS-001であり、キシレン樹脂は例えば三菱ガス化学(株)製PR-1540である。

本発明に使用する水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸の例としては、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸である(以下、添加剤Aと総称する)。

本発明に使用する塩基性高級脂肪族アミンおよび異節環状化合物としては、トリエタノールアミ

ン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、ジ-n-オクチルアミン、アルキルトリオキシエチレンアンモニウムハイドロオキサイド、N-n-ブチルジエタノールアミン、1,1',1''-ニトリロ-2-プロパノール、キノリンおよびイソキノリンである（以下、添加剤Bと総称する）。

これらの偶ベース組成物の配合比率は偶份は、75～95wt%好ましくは85～90wt%であり、残りはバインダーである樹脂と添加剤である。

この範囲以下、以上でも抵抗値が大きくなる。

添加剤は偶份100 重量部に対し0.5～10重量部好ましくは1～3重量部であり、塩基0.5～10重量部好ましくは1～5重量部である。

添加量が少ないと抵抗値が大きくなる。添加量が多いと抵抗値を下げる効果が飽和してきて、多く入れる必要がなくなるし、場合によっては樹脂濃度の低下をもたらす。

（実施例）

本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

ガラス棒により塗布し、得られた塗膜3（酸化被ばば50μm）を150℃15分間酸化した後、マイクロメータで、電気抵抗を測定し、それを3で割って面積抵抗値を求めた。その結果は下記の通りである。

添加剤A	添加剤B	面積抵抗値 (Ω/\square)
あり	なし	123
あり	あり	43
なし	なし	36×10^6

リシノール酸とトリエタノールアミンとの併用が効果がある。

実施例2

各種の添加剤について次の方法で試験した。

添加剤Aとしては、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸を用い、添加剤Bとしてトリエタノールアミン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、1,1',1''-ニトリロ-2-プロパノール、キノリンおよびイソキノリンを用い試験した。

特開平4-146975(3)

添加剤Aとしてリシノール酸、添加剤Bとしてトリエタノールアミンを用い簡略法により試験した。

1)

以下の配合で添加剤Aを含む偶ベース（Aベース）を作製した。

偶份	85g	}
樹脂	23.5g	
添加剤A	2g	

ついで添加剤Bを下記の配合比で添加した。

偶ベース/添加剤B = 100/3 (重量比)

2)

第1図に示すように、プラスチック板（ガラス繊維強化エポキシ樹脂積層板）に偶箔を張り付けた幅3cm×長さ6cmの偶箔張り積層板の中央部4の偶箔をエッチングして除き、プラスチック板1の両端部に1.5cm幅の偶箔部2および2を張した基板A（基板Aの両偶箔部2および2間の開口3cmである）を用意し、第2図に示すように基板Aに、導電性塗料を1cm幅にセロテープ一枚分の厚さで

配合

偶份	340g	}	Aベース
樹脂	95g		
添加剤A	8g		
Aベース	50g	}	A[B]
添加剤B	1.5g		

Aベース50gに添加剤Bを1.5g混ぜていく。

添加剤

A-1 ヒドロキシステアリン酸	B-1 トリエタノールアミン
A-2 リシノール酸	B-2 ニトリロプロパノール (NTP)
	B-3 N-シクロヘキシルジエタノールアミン
	B-4 ブチルジエタノールアミン (BDEA)
	B-5 キノリン
	B-6 イソキノリン

例として

特開平4-146975(4)

ペーストNo	添加剤
A	B
A1B3	ヒドロキシルアクリル酸/β-ジクロロエチルグリセロール アミド
A2B5	グリセロール 酸/キリツ

なお、B0は添加剤としてB成分を含まないことを示す比較例である。

印刷条件

テトロン180 メッシュ乳材厚15μ

スクリーン印刷で低フェノール(FR-2)およびガラス基板(FR-4)に(第3図)塗布面積が、以下の三つのサイズになるように塗布し、

試料 大 2 × 2cm

中 1 × 1cm

小 0.5 × 0.5cm

硬化条件

150℃×15分、170℃×15分

測定項目

初期の面抵抗値および硬化後(膜厚15~20μ)を更に60分加熱した後の面抵抗値(加熱

後)と、硬化後更に260℃で5分間熱処理した場合のデータを加熱後と求めた。

結果は第1~2表に示す。

第 1 表

	F R - 2				F R - 4							
	150℃×15分	加熱後	0℃×15分	加熱後	150℃×15分	加熱後	150℃×15分	加熱後	170℃×15分	加熱後	170℃×15分	加熱後
A1B2 大	158Ω	297Ω	235Ω	244Ω	64Ω	102Ω	73Ω	53Ω	60Ω	75Ω	52Ω	51Ω
中	128Ω	141Ω	47Ω	56Ω	76Ω	107Ω	90Ω	110Ω	80Ω	114Ω	43Ω	1.1Ω
小	118Ω	138Ω	30Ω	35Ω	69Ω	89Ω	75Ω	855Ω	60Ω	100Ω	33Ω	114Ω
A1B3 大	1.8Ω	6.1Ω	320Ω	374Ω	135Ω	180Ω	110Ω	128Ω	80Ω	86Ω	43Ω	45Ω
中	2.4Ω	590Ω	570Ω	125Ω	125Ω	110Ω	192Ω	110Ω	110Ω	110Ω	43Ω	41Ω
小	4.0Ω	80Ω	78Ω	105Ω	105Ω	98Ω	205Ω	80Ω	84Ω	42Ω	73Ω	73Ω
A1B4 大	4.9Ω	13.8Ω	1.7Ω	3.09Ω	255Ω	495Ω	355Ω	1.53Ω	130Ω	151Ω	60Ω	155Ω
中	414Ω	∞	12.2Ω	17.3Ω	290Ω	495Ω	287Ω	537Ω	102Ω	131Ω	50Ω	115Ω
小	1.33Ω	2.3Ω	2.68Ω	3.1Ω	180Ω	280Ω	200Ω	13.2Ω	71Ω	96Ω	50Ω	195Ω
A1B5 大	216Ω	315Ω	94Ω	105Ω	105Ω	171Ω	87Ω	149Ω	110Ω	145Ω	150Ω	220Ω
中	155Ω	230Ω	67Ω	73Ω	90Ω	139Ω	90Ω	165Ω	100Ω	132Ω	157Ω	276Ω
小	215Ω	232Ω	124Ω	140Ω	110Ω	150Ω	95Ω	458Ω	78Ω	101Ω	140Ω	266Ω
A1B6 大	140Ω	147Ω	137Ω	150Ω	81Ω	98Ω	90Ω	235Ω	105Ω	130Ω	83Ω	117Ω
中	135Ω	147Ω	148Ω	175Ω	81Ω	95Ω	83Ω	186Ω	110Ω	125Ω	93Ω	135Ω
小	113Ω	120Ω	127Ω	147Ω	89Ω	111Ω	90Ω	138Ω	105Ω	123Ω	95Ω	215Ω
A1B0 (大中小平均)	158Ω	248Ω	2.7Ω	3.5Ω	4.5Ω	2.5Ω	716Ω	1.3Ω	4.5Ω	5.3Ω	1.3Ω	2Ω

特開平4-146975 (5)

第 2 表

	F R - 2				F R - 4							
	150℃×15分	炭素紙	170℃×15分	炭素紙	150℃×15分	炭素紙	150℃×15分	炭素紙	170℃×15分	炭素紙	170℃×15分	炭素紙
A2B2 大	12.9 Ω	40.2Ω	178Ω	174Ω	202Ω	325Ω	250Ω	90Ω	85Ω	110Ω	59Ω	55Ω
中	6.33 Ω	14.4Ω	190Ω	188Ω	219Ω	359Ω	270Ω	1.35Ω	112Ω	130Ω	76Ω	1.48Ω
小	5.43 Ω	44.8Ω	76Ω	73Ω	120Ω	203Ω	270Ω	660Ω	76Ω	95Ω	55Ω	1.3 Ω
A2B3 大	218Ω	∞	6.3 Ω	8.14Ω	348Ω	596Ω	92Ω	34Ω	73Ω	105Ω	227Ω	216Ω
中	238Ω	∞	98Ω	456Ω	310Ω	380Ω	76Ω	34Ω	79Ω	100Ω	126Ω	80Ω
小	1.88 Ω	∞	5.2Ω	6.61Ω	118Ω	142Ω	48Ω	23Ω	59Ω	195Ω	66Ω	278Ω
A2B4 大	3.38 Ω	20.5Ω	9.9Ω	14.5Ω	293Ω	365Ω	228Ω	136Ω	146Ω	180Ω	217Ω	2.7Ω
中	3.08 Ω	19.5Ω	17.4Ω	33.5Ω	428Ω	518Ω	244Ω	159Ω	65Ω	38Ω	372Ω	461Ω
小	62.4 Ω	14.8Ω	760Ω	878Ω	150Ω	173Ω	140Ω	203Ω	60Ω	73Ω	155Ω	1.75Ω
A2B5 大	204Ω	282Ω	165Ω	180Ω	177Ω	269Ω	170Ω	240Ω	103Ω	130Ω	64Ω	89Ω
中	208Ω	297Ω	180Ω	208Ω	193Ω	297Ω	172Ω	278Ω	123Ω	160Ω	54Ω	85Ω
小	150Ω	202Ω	160Ω	188Ω	103Ω	157Ω	120Ω	1.52Ω	112Ω	158Ω	34Ω	63Ω
A2B6 大	125Ω	155Ω	115Ω	128Ω	90Ω	104Ω	101Ω	133Ω	90Ω	115Ω	90Ω	125Ω
中	132Ω	160Ω	138Ω	160Ω	98Ω	123Ω	92Ω	130Ω	38Ω	56Ω	100Ω	145Ω
小	79Ω	92Ω	111Ω	125Ω	93Ω	125Ω	95Ω	146Ω	35Ω	53Ω	84Ω	129Ω
A2B0 (大中小平均)	7Ω	198Ω	512 Ω	511Ω	5.68 Ω	78 Ω	1.5 Ω	1.5Ω	5.68Ω	73 Ω	1.5 Ω	10 Ω

水酸基を有する飽和あるいは不飽和高級脂肪酸と塩基性高級脂肪族アミンおよび／または窒素含有異節環状化合物の併用効果がある。

(発明の効果)

本発明の添加剤は導電性が良く、添加剤としての効果があり各和の基板に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

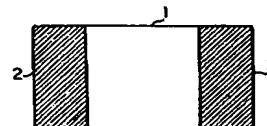
第1図、第2図は、本発明の導電性ペーストの簡略テストを試験するプラスチック板の平面図である。

第3図は、本発明の導電性ペーストの本試験を試験する紙フェノールおよびガラス基板の上の導電性ペーストの塗布の平面図である。

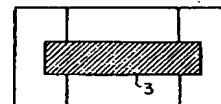
特許出願人 株式会社アサヒ化学研究所
代理人 井理士 久米 英

図面の添付(内容に依りなし)

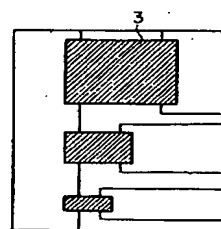
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特開平4-146975 (6)

手続補正書

平成3年2月8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
平成2年特許願第269944号
2. 発明の名称
導電性ペースト組成物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都八王子市諏訪町251番地
名称 株式会社アサヒ化学研究所
4. 代理人〒181
住所 東京都三鷹市上連雀8丁目26番4号
〒 8422(47)9240
氏名 (7005) 弁護士 久米 英一
5. 補正命令の日付 (発送日) 平成3年1月22日
6. 補正の対象 図面
7. 補正の内容
『願書に最初に添付した図面の浄書・別紙のとおり(内容に変更なし)』

3. 2. 8